1620

ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

322

EXPOSÉS DE PHYSIQUE GÉNÉRALE ET QUANTA

Publiés sous la direction de

CHR. MUSCELEANU

Professeur à la Faculté des Sciences de Bucarest

II

CHALEUR SPÉCIFIQUE ET THÉORIE DES QUANTA

DEUXIÈME PARTIE

PAR LE

Professeur CHR. MUSCELEANU

PARIS

HERMANN & Cie, ÉDITEURS

6, Rue de la Sorbonne, 6

1936

P. 2

610

ACTUALITES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

PUBLIÉES SOUS LA DIRECTION DE MM.

René AUDUBERT
Directeur de Laboratoire à l'Ecole des Hautes Etudes
ÉLECTROCHIMIE THÉORIQUE

J.-P. BECQUEREL
Professeur au Muséum d'Histoire Naturelle
OPTIQUE ET MAGNÉTISME AUX TRÈS BASSES TEMPÉRATURES

G. BERTRAND
Membre de l'Institut
Professeur à l'Institut Pasteur
CHIMIE BIOLOGIQUE

L. BLARINGHEM
Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
BIOLOGIE VÉGÉTALE

Georges BOHN
Professeur à la Faculté des Sciences
ZOOLOGIE

J. BORDET
Prix Nobel
Directeur de l'Institut Pasteur de Bruxelles
MICROBIOLOGIE

J. BOSLER
Directeur de l'Observatoire de Marseille
ASTROPHYSIQUE

Léon BRILLOUIN
Professeur au Collège de France
THÉORIE DES QUANTA

Louis de BROGLIE
Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
Prix Nobel de Physique
I. PHYSIQUE THÉORIQUE
II. PHILOSOPHIE DES SCIENCES

Maurice de BROGLIE
de l'Académie Française
et de l'Académie des Sciences
PHYSIQUE ATOMIQUE EXPÉRIMENTALE

D. CABRERA
Directeur de l'Institut de Physique et Chimie de Madrid
EXPOSÉS SUR LA THÉORIE DE LA MATIÈRE

E. CARTAN
Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
GÉOMÉTRIE

M. CAULLERY
Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences
BIOLOGIE GÉNÉRALE

L. CAYEUX
Membre de l'Institut
Professeur au Collège de France
GÉOLOGIE

A. COTTON
Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
MAGNÉTO-OPTIQUE

Mme Pierre CURIE
Professeur à la Sorbonne
Prix Nobel de Physique
Prix Nobel de Chimie
RADIOACTIVITÉ ET PHYSIQUE NUCLÉAIRE

Véra DANTCHAKOFF
Ancien professeur à l'Université Columbia (New-York)
Organisateur de l'Institut de Morphogenèse Expérimentale (Moscou Ostankino)
LA CELLULE GERMINALE DANS L'ONTOGENÈSE ET L'ÉVOLUTION

E. DARMOIS
Professeur à la Sorbonne
CHIMIE-PHYSIQUE

K. K. DARROW
Bell Telephone Laboratories
CONDUCTIBILITÉ DANS LES GAZ

Arnaud DENJOY
Professeur à la Sorbonne
THÉORIE DES FONCTIONS DE VARIABLE RÉELLE

J. DUESBERG
Recteur de l'Université de Liège
BIOLOGIE GÉNÉRALE EN RAPPORT AVEC LA CYTOLOGIE

CATALOGUE SPÉCIAL SUR DEMANDE

CALDURA ȘI ELECTRICITATE

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

322

EXPOSÉS DE PHYSIQUE GÉNÉRALE ET QUANTA

Publiés sous la direction de

CHR. MUSCELEANU

Professeur à la Faculté des Sciences de Bucarest

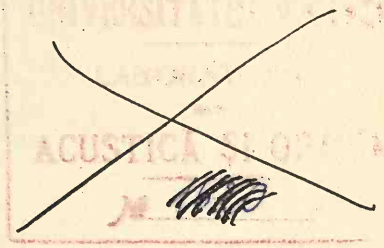
II

CHALEUR SPÉCIFIQUE ET THÉORIE DE QUANTA

DEUXIÈME PARTIE

PAR LE

Professeur CHR. MUSCELEANU



PARIS

HERMANN & CIE, ÉDITEURS

6, Rue de la Sorbonne, 6

—

1936

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. 1620
Univ. „Al. I. Cuza" Fac. de Fizică
— BIBL. DE FIZICĂ —
T. III- 610
P. 2

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays.
Copyright 1936 by Librairie Scientifique Hermann et Cie, Paris.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II

Théorie d'Einstein

Une des premières applications de la relation de Planck fut celle faite par Einstein à propos des chaleurs spécifiques (1). Il considère que les atomes des corps solides sont des oscillateurs à trois degrés de liberté. De la sorte, l'énergie moyenne U_a d'un atome sera égale à trois fois l'énergie U d'un oscillateur à un degré de liberté, soit

$$U_a = \frac{3h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{1}$$

L'énergie moyenne par atome-gemme sera

$$\overline{U} = N\overline{U}_a = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{2}$$

N étant le nombre d'Avogadro. Par suite, la chaleur atomique sous volume constant est

$$C_v = \frac{d\overline{U}}{dT} = \frac{d\left(3N \dfrac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\right)}{dT} \tag{3}$$

c'est-à-dire

$$C_v = 3Nk \frac{\dfrac{h^2\nu^2}{k^2T^2} \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2} \tag{4}$$

Posons

$$\frac{h}{k}\nu = \Theta \qquad Nk = R \tag{5}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

L'équation (4) devient :

$$C_v = 3R \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right)^2} \qquad (6)$$

Cette équation diffère des expressions obtenues dans le fascicule précédent par le facteur

$$\frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta^2}{T}} - 1\right)^2}$$

qui introduit la liaison entre la chaleur spécifique et la température. En développant en série $e^{\frac{\Theta}{T}}$ et en conservant seulement les deux premiers termes il reste :

$$e^{\frac{\Theta}{T}} = 1 + \frac{\Theta}{T}$$

qui donne avec (6)

$$C_v = 3R\left(1 + \frac{\Theta}{T}\right) \qquad (7)$$

Pour des grandes valeurs de T le terme $\frac{\Theta}{T}$ tend vers zéro, de sorte que (7) se réduit à la relation classique.

$$C_v = 3R = 5{,}955 .$$

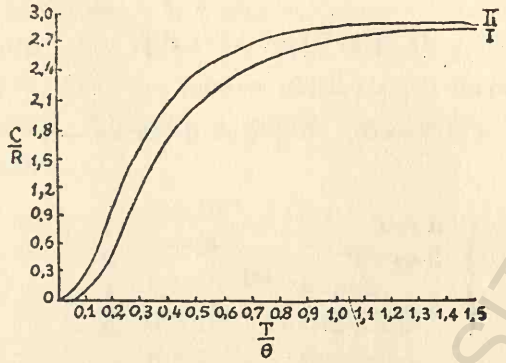
On voit ainsi que la chaleur atomique tend vers la loi de Dulong et Petit, qui est la limite pour les températures élevées. Pour les basses températures, la relation (6) peut s'écrire

$$C_v = 3R \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2}{e^{\frac{\Theta}{T}}} = 3R \left(\frac{\frac{\Theta}{T}}{e^{\frac{T}{2}\frac{\Theta}{T}}} \right)^2 \qquad (8)$$

d'où l'on peut voir que si T tend vers zéro, le facteur $\frac{\frac{\Theta}{T}}{e^{\frac{1}{2}\frac{\Theta}{T}}}$ tend lui aussi vers zéro, par suite C_v. En portant sur un graphique en abscisses $\frac{T}{\Theta}$ et en ordonnées le rapport $\frac{C}{R}$, on obtient la

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

courbe de la figure 1. La courbe part de zéro et tend asymptotiquement vers la valeur 3.



Détermination de la fréquence atomique dans les solides

Pour appliquer la relation d'Einstein, il faut connaître $\Theta = \frac{h}{K}\nu$, c'est-à-dire la fréquence ν de l'atome et la température T à laquelle on fait la détermination de C_v.

Einstein suppose (2) qu'un atome déplacé de sa position normale, puis laissé libre, exécute une série d'oscillations monochromatiques autour de la position d'équilibre. La fréquence d'oscillation sera d'autant plus grande que la masse de l'atome sera plus petite, et que la force antagoniste qui tend à le maintenir en équilibre soit plus grande. Pour les corps à faible compressibilité, donc à faible dilatation, cette force sera plus grande. Or la compressibilité est d'autant plus petite que la distance entre les atomes est petite. Ainsi la fréquence propre ν sera une fonction de la masse atomique. Soit m cette masse, d la distance en question, on peut écrire la relation :

$$\nu = C m^a d^b \mu^c \qquad (9)$$

où il s'agit de déterminer les grandeurs C, c, a et b. La dimension de la masse est $[m]$, de la distance est $[l]$ et celle du nombre de vibrations est $[t^{-1}]$. Pour la compressibilité, on a d'autre part

$$\mu = \frac{\text{augmentation de volume}}{\text{augmentation de pression} \times \text{vol. initial}} \qquad (10)$$

ou encore

$$\mu = \frac{1}{[\text{Pression}]} = \left[\frac{\text{Surface}}{\text{Force}}\right] = [l m^{-1} t^2] \qquad (11)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

En substituant en (9) il vient :

$$[t^{-1}] = C\,[m^a\, l^b\, l^c\, m^{-c}\, t^{2c}]$$

ou encore

$$[t^{-1}] = C\,[m^{a-c}\, l^{b+c}\, t^{2c}]$$

On doit avoir

$$a - c = 0\,, \quad b + c = 0 \quad 2c = -1$$

ce qui donne

$$\begin{cases} a = c \\ b = -c \\ c = -\dfrac{1}{2} \end{cases}, \text{ ou } \begin{matrix} a = -\dfrac{1}{2} \\ b = +\dfrac{1}{2} \end{matrix} \tag{12}$$

Finalement on trouve que (9) peut s'écrire

$$\nu = C m^{-\frac{1}{2}} \cdot d^{\frac{1}{2}} \cdot \mu^{-\frac{1}{2}} \tag{13}$$

On admet implicitement que les atomes sont disposés suivant des réseaux formant des cubes dont le côté est exactement égal à d. Le volume d'un tel cube est donc d^3 et la densité correspondante étant d'un atome par cube, soit

$$\rho = \frac{m}{d^3}\,, \text{ ou } d = \rho^{-\frac{1}{3}} \cdot m^{\frac{1}{3}}$$

ce qui donne avec (13)

$$\nu = C m^{-\frac{1}{2}} \rho^{-\frac{1}{6}} m^{\frac{1}{6}} \mu^{-\frac{1}{2}} = C m^{-\frac{1}{3}} \cdot \rho^{-\frac{1}{6}} \cdot \mu^{-\frac{1}{2}}\,. \tag{14}$$

N étant le nombre d'Avogadro, la masse de l'atome-gramme est $A = mN$, ce qui donne avec (14) :

$$\nu = C N^{\frac{1}{3}} \cdot A^{-\frac{1}{3}} \cdot \rho^{-\frac{1}{6}} \cdot \mu^{-\frac{1}{2}} \tag{15}$$

Posons $C N^{\frac{1}{3}} = C_1$, C_1 étant une nouvelle constante, il vient

$$\nu = \frac{C_1}{A^{\frac{1}{3}} \cdot \rho^{-\frac{1}{6}} \cdot \mu^{\frac{1}{2}}} \tag{16}$$

Einstein avait trouvé $C_1 = 2{,}8.10^7$, de sorte qu'on a finalement :

$$\nu = \frac{2{,}8 \cdot 10^7}{A^{\frac{1}{3}} \cdot \rho^{-\frac{1}{3}} \cdot \mu^{\frac{1}{2}}} \tag{17}$$

BCU LAUSANNE / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pour déterminer $\Theta_0 = \frac{h}{k}\nu_0$, il faut multiplier (17) par $h = 6{,}415.10^{-27}$ et la diviser par $k = 1{,}34.10^{-16}$.

Ainsi, connaissant le poids atomique A, la densité ρ et la compressibilité d'un corps, on peut déterminer la fréquence à l'aide de (17). Avec les valeurs obtenues par Grüneisen sur les compressibilités, Einstein a calculé les valeurs de ν_0 pour les métaux suivants :

Aluminium	$6{,}6.10^{12}$	Fer	$6{,}5.10^{12}$
Cuivre	$5{,}7.10^{12}$	Platine	$4{,}6.10^{12}$
Argent	$4{,}1.10^{12}$	Plomb	$2{,}2.10^{12}$
Or	$3{,}8.10^{12}$	Cadmium	$2{,}6.10^{12}$
Nickel	$6{,}6.10^{12}$	Bismuth	$1{,}8.10^{12}$

Ces résultats ne diffèrent pas beaucoup de ceux donnés par d'autres méthodes. Mais comme la détermination de la compressibilité de certains corps présente de grosses difficultés, Grüneisen utilise la relation plus ou moins empirique

$$\gamma = \frac{\alpha V}{\mu C_v} \tag{18}$$

Il reprend en outre la relation d'Einstein mise sous la forme

$$\Theta_0 = \frac{h}{k} Z N^{\frac{1}{3}} \frac{1}{A^{\frac{1}{3}} \mu^{\frac{1}{2}}} \cdot V^{\frac{1}{6}} \tag{19}$$

ou, en remplaçant V par l'inverse de la densité :

$$\Theta_0 = \frac{h}{k} Z N^{\frac{1}{3}} \frac{1}{A^{\frac{1}{3}} \cdot \mu^{\frac{1}{2}} \cdot \rho^{\frac{1}{6}}} \tag{20}$$

Pour $Z = 0{,}33$, le produit $\frac{h}{k} Z N^{\frac{1}{3}}$ est égal à $13{,}4.10^{-4}$. Si maintenant on remplace en (19) la valeur de μ donnée par (18) il vient :

$$\Theta_0 = \frac{h}{k} Z N^{\frac{1}{3}} \sqrt{\left(\frac{C_v}{\alpha}\right) \cdot \frac{\gamma}{A V^{\frac{2}{3}}}} \cdot \tag{21}$$

Grüneisen observe que la valeur moyenne de γ est 2,3 et celle de Z, 0,36 ; (21) devient alors

$$\Theta = 14{,}2 \sqrt{\frac{\rho^{\frac{2}{3}} \cdot C_v}{A\alpha}} \tag{22}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

où C_v est la chaleur spécifique en calories A le poids atomique, ρ la densité et α le coefficient de dilatation. La relation précédente ne contient plus la compressibilité, et d'autre part présente l'avantage d'avoir un facteur numérique soumis seulement à de très faibles fluctuations.

Lindemann a donné une autre méthode permettant de déterminer la fréquence propre ν. Il admet que la force d'attraction de l'atome vers la position d'équilibre est proportionnelle à l'élongation $x = a \sin 2\pi\nu t$, a étant l'amplitude, ν la fréquence et t le temps. L'énergie potentielle de l'atome en vibration est

$$U_p = \frac{m}{2}(2\pi\nu)^2 x^2 \tag{23}$$

et l'énergie cinétique,

$$U_c = \frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \tag{24}$$

L'énergie totale moyenne sera donc

$$\overline{U}_t = \frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{m}{2}(2\pi\nu^2)\, x^2 \tag{25}$$

ou, en substituant les valeurs de x et $\frac{dx}{dt}$

$$\overline{U}_t = \frac{m}{2}(2\pi\nu)^2 \cdot a^2 = 2m\pi^2 \cdot \nu^2 \cdot a^2 \tag{25'}$$

Lindemann suppose qu'au point de fusion l'amplitude est égale à d, la distance entre les atomes. Mais au point de fusion, nous avons vu (fascicule I) que l'énergie moyenne est égale à $3\,kT$, car T a de grandes valeurs ; par suite on peut écrire, en tenant compte de (25')

$$2m\mathrm{T}^2\nu^2 a^2 = 3k\mathrm{T}_{fus} \tag{26}$$

d'où

$$\nu = \sqrt{\frac{3k}{2\pi^2}} \cdot \sqrt{\frac{\mathrm{T}_{fus}}{md^2}}$$

ou encore

$$\nu = \sqrt{\frac{3k}{2\pi^2}} \cdot \mathrm{T}_{fus}^{\frac{1}{2}} \cdot d^{-1} \cdot m^{-\frac{1}{2}} \tag{27}$$

La masse de l'atome est $m = \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{N}}$ et la densité de la substance $d = m^{\frac{1}{3}} \cdot \rho^{-\frac{1}{3}}$, par suite

$$d = \mathrm{A}^{\frac{1}{3}} \cdot \mathrm{N}^{-\frac{1}{3}} \rho^{-\frac{1}{3}} \tag{28}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

qui donne avec (27) :

$$\nu = \sqrt{\frac{3k}{2\pi^2}} \cdot T_{fus}^{\frac{1}{2}} \cdot A^{-\frac{1}{2}} \cdot N^{\frac{1}{2}} \cdot A^{-\frac{1}{3}} \cdot N^{\frac{1}{3}} \cdot \rho^{\frac{1}{3}} \qquad (29)$$

ou en posant $N^{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{3k}{2\pi^2}} = C$ et en faisant les réductions

$$\nu = C \frac{T_{fus}^{\frac{1}{2}} \cdot \rho^{\frac{1}{3}}}{A^{\frac{5}{6}}} \qquad (30)$$

Lindemann trouve pour la constante $2{,}810^{12}$, de sorte que la formule précédante peut s'écrire :

$$\nu = 2{,}8.10^{12} \cdot \frac{T_{fus}^{\frac{1}{2}} \cdot \rho^{\frac{1}{3}}}{A^{\frac{5}{6}}}$$

par conséquent, on aura

$$\Theta_0 = \frac{h}{k} \nu_0 = \frac{6{,}415.10^{-27} \cdot 2{,}8.10^{-12}}{1{,}34.10^{-16}} \cdot \frac{\sqrt{T\rho^{\frac{2}{3}}}}{\sqrt{A^{\frac{5}{3}}}} = 134 \sqrt{\frac{T_{fus}\rho^{\frac{2}{3}}}{A^{\frac{5}{3}}}} \qquad (31)$$

A l'aide de cette méthode, on peut déterminer ν_0 quand on connaît la température absolue de fusion T_f, la densité et le poids atomique. Incidemment, Biltz a montré en utilisant la relation de Lindemann, qu'il existe une remarquable périodicité entre la fréquence ν_0 et le poids atomique des corps simples.

Une autre méthode utilisée par Madelung pour la détermination de ν_0 est basée sur les propriétés optiques. Cet auteur a établi les deux lois suivantes :

1. Les rayons les plus réfléchis par un corps sont également les plus absorbés par ce corps.

2. Les rayons les plus absorbés sont ceux qui ont la même fréquence ν_0 que les atomes du corps considéré.

De la sorte, un faisceau de rayons incidents de différentes longueurs d'ondes, ayant subi un certain nombre de réflexions sur la surface d'un corps, s'enrichit de plus en plus en une « radiation restante » dont la fréquence est égale à celle des oscillateurs du solide. Rubens a montré que généralement les rayons restants se trouvent dans l'infra-rouge et souvent au delà même.

BOUNSCENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Voici, d'après Rubens et Watenberg, quelques déterminations des rayons restants :

NH_4Cl	51 μ	AgCN	93 μ
NaCl	52 μ	$HgCl_2$	95 μ
NH_4Br	59,8 μ	CO_2Ca	98,8 μ
KCl	63,4 μ	HgCl	98,7 μ
AgCl	81,5 μ	AgBr	112,7 μ
KBr	82,6 μ	TlBr	117,0 μ
$PbCl_2$	91,0 μ	TlT	151,8 μ
TCl	91,6 μ		

Travaux de Nernst et Lindemann

Nernst, Lindemann et d'autres auteurs (1) se sont aperçu bien vite que la relation d'Einstein était d'accord avec l'expérience seulement pour des températures assez éloignées du zéro absolu. Ainsi pour le cuivre, on a obtenu les valeurs suivantes :

T_{abs}	Chaleur atomique	
	observée	calculée
240	5,910	5,910
88	3,380	3,310
33,4	0,538	0,234
22,5	0,223	0,023

De même Rubens et Hollnagel avaient trouvé pour le KCl

T_{abs}	Chaleur atomique	
	observée	calculée
218	5,980	5,960
86	4,360	1,700
30,1	0,98	0,235
22,8	0,580	0,039

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

On observe des écarts considérables entre les valeurs de C_v calculées d'après Einstein, et celles trouvées expérimentalement, écarts qui sont d'autant plus prononcés que la température est plus basse. Nernst et ses élèves se sont proposé de chercher la cause de cette discordance et, si possible, d'expliquer sa nature. Après un grand nombre de déterminations expérimentales, ils ont montré que les résultats obtenus peuvent s'exprimer très bien à l'aide d'une relation empirique. Mais cette relation de la forme

$$C_v = \frac{3R}{2}\left\{\frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}}-1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\Theta}{2T}\right)^2 e^{\frac{\Theta}{2T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{2T}}-1\right)^2}\right\} \qquad (32)$$

avec $\Theta = \frac{h}{T}\nu$, exige que la moitié des atomes vibrent avec la fréquence ν, alors que l'autre moitié, avec la fréquence $\frac{\nu}{2}$. Les déterminations expérimentales ayant été faites à pression constante, on a dû les transformer pour les comparer avec (32) qui donne le C_v à volume constant. L'équation de transformation obtenue thermodynamiquement est

$$C_p = C_v + A\,\alpha^2 T \qquad (33)$$

avec $A = \frac{V}{\mu}V$ le volume moléculaire, μ le coefficient de compressibilité et α le coefficient de dilatation. Le tableau suivant montre l'accord très satisfaisant entre la formule de Nernst et les résultats expérimentaux.

Argent

T abs.	C_v calculé	C_p calculé	C_p observé
200,0	5,60	5,77	5,78
100,0	4,72	4,77	4,86
51,0	2,81	2,82	2,81
35,0	1,59	1,59	1,58
	Aluminium		
235,0	5,15	5,30	5,32
137,0	3,99	4,05	3,97
86,0	2,52	2,53	2,52
32,4	0,23	0,23	0,25

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cuivre

T abs.	C_v calculé	C_p calculé	C_p observé
234,0	5,42	5,52	5,59
137,0	4,60	4,65	4,57
88,0	3,37	3,39	3,38
23,5	0,15	0,15	0,22

Plomb

85,5	5,60	5,68	5,65
38,1	4,43	4,45	4,45
28,3	3,63	3,64	3,92
23,0	2,95	2,96	2,96

KCl

137	5,26	5,33	5,25
63	5,57	3,59	3,36
22,8	0,61	0,61	0,58

Na Cl

138	4,82	4,90	4,87
81	3,47	3,49	3,54
25	0,32	0,32	0,29

Graphite

1250,0	5,60	5,40	—
622,0	4,00	4,42	—
232,0	1,49	0,30	—
85,2	0,30	0,30	—
28,7	0,05	0,05	—

Soufre rombique

297,0	5,47	5,25	—
198,0	4,72	4,75	—
69,0	2,29	2,26	—
22,7	0,96	0,94	—

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

K Br

T abs.	C_v calculé	C_p calculé	C_p observé
137,0	5,47	5,56	5,42
78,7	4,67	4,70	4,74

Ag Cl

32,0	4,79	—	4,77
23,5	2,98	—	3,00

Un cas particulièrement intéressant est fourni par le diamant dont la chaleur spécifique devient pratiquement nulle à partir de 40° absolus, beaucoup trop tôt avant l'origine des températures, comme l'indiquent les données suivantes :

T abs.	C_v (calculé)	C_p (calculé)	C_p (observé)
1169	5,190	5,410	5,450
413	2,530	2,550	2,660
284	1,370	1,370	1,370
209	0,650	0,650	0,606
88	0,606	0,006	0,006
42	0	0	0
30	0	0	0

Comme nous venons de le voir, la formule de Nernst et de Lindemann exprime très bien la variation de la chaleur spécifique avec la température. Cependant elle a reçu à plusieurs reprises des critiques très sévères à cause de son empirisme, mais surtout à cause de ses conclusions peu claires concernant la nécessité pour les deux groupes d'atomes d'osciller les uns avec la fréquence ν, les autres avec la fréquence $\frac{\nu}{2}$. Toutefois les travaux de Nernst ont un caractère nouveau, très important, car ils montrent d'une manière indiscutable que les vibrations atomiques ne sont nécessairement pas monochromatiques, comme le supposait Einstein. En reprenant cette conception du polychromatisme, Debye a mis au point une nouvelle théorie plus adaptée encore aux phénomènes que les précédentes

BCU ASL / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

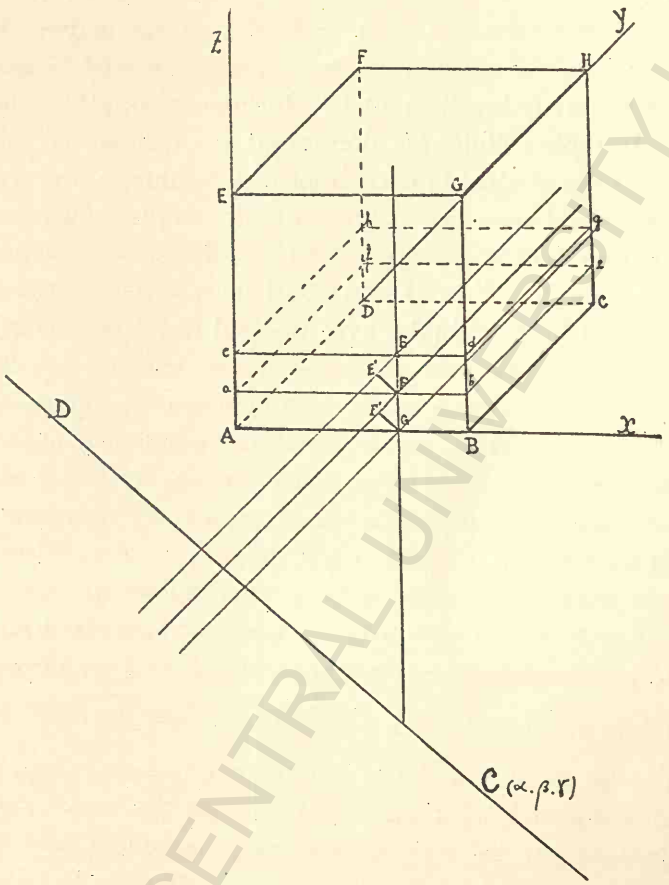
Les chaleurs spécifiques d'après la théorie de Debye

Au congrès de Physique Solvay de 1911, Einstein avait fait l'hypothèse que les oscillations thermiques des atomes, loin d'être monochromatiques, doivent au contraire couvrir un domaine assez étendu de fréquences, ce qui peut rendre compte des écarts entre la théorie et l'expérience. Par ailleurs, la formule de Nernst indiquait déjà la présence d'au moins deux fréquences de vibrations thermiques. En reprenant le problème du commencement, orienté par ces quelques vagues indications relatives à une bande de fréquences, Debye (4) a établi sa théorie basée sur des considérations d'élasticité. Le caractère particulier de cette nouvelle théorie consiste en ce qu'elle fait complètement abstraction de la structure discontinue de la matière, ce qui permet d'appliquer les lois classiques de l'élasticité qui réclament un milieu matériel parfaitement continu. Dans ces conditions, Debye admet que les variations de chaleur d'un corps sont dues à des vibrations élastiques intrinsèques transversales et longitudinales.

Considérons un élément cubique détaché d'un corps quelconque, formé d'un très grand nombre de molécules liées entre elles par des forces de cohésion. Toutes les molécules situées sur une direction déterminée constituent un ensemble identique à une corde vibrante, de sorte qu'un mouvement imprimé à l'une d'elles sera transmis de proche en proche à toutes les autres. Dans le cube en question, on peut considérer autant de directions que l'on voudra, qui seront également autant de cordes vibrantes. Mais les vibrations peuvent ne pas être identiques. En effet, si les deux extrémités d'une corde sont fixes et qu'il n'y a aucun nœud d'amplitude, on obtient le son fondamental. Par contre, s'il y a un nœud au milieu, le son produit correspond à la première octave de fréquence double par rapport au son fondamental. Enfin, s'il y a deux nœuds répartis le long de la corde, le son émis correspondra à la deuxième octave et ainsi de suite. Mais si les molécules d'un corps sont identiques et réparties à égale distance les unes par rapport aux autres, les directions qui forment les cordes vibrantes du solide doivent être toutes identiques. Or, les observations faites jusqu'ici indiquent en réalité

BCU / CENTRALE / UNIVERSITY LIBRARY

un spectre de vibrations moléculaires. Toutefois, le couplage serré entre toutes ces cordes fictives identiques entre elles, peut donner des fréquences différentes des fondamentales considérées séparément. L'analogie avec les pendules couplés, ou avec les circuits oscillants fortement couplés est frappante. Par exemple, dans



un système de deux pendules identiques de même période, réunis l'un à l'autre par une corde souple, on constate deux périodes d'oscillations bien différentes. De même si deux circuits oscillants se trouvent en *couplage fort* et à la *résonance*, on constate que l'un d'eux aura une période plus grande et l'autre plus petite que la période commune du système donnée par la self-induction et la capacité de chaque circuit. Dans ce dernier cas, on sait que l'écart entre la période de chaque circuit et la période commune de l'ensemble dépend du coefficient de couplage, tout comme

BOUVARD CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dans le cas des pendules couplés. Ces phénomènes de « traînage », si bien étudiés dans la technique des circuits oscillants, se reproduisent à une échelle ultra-microscopique dans l'ensemble des cordes vibrantes constitué par les molécules du cube considéré. Ici encore, du fait que les oscillateurs moléculaires se trouvent très fortement couplés entre eux par suite des forces de cohésion, on retrouvera que l'ensemble des cordes fictives donnera toute une bande d'oscillations de couplage. En effet, deux cordes voisines seront naturellement très fortement couplées, alors que deux autres plus éloignées donneront un système en couplage faible conservant ainsi la période propre commune. Puisque dans le solide on retrouve des coefficients de couplage depuis 1 à 0, il doit exister tout un spectre continu de fréquences propres.

Mais dans le solide, il se produit deux sortes de vibrations : les unes sont longitudinales avec un seul degré de liberté, et les autres transversales avec deux degrés seulement. Au lieu des nœuds comme pour une corde unidimensionale, ils apparaissent ici des plans nodaux n_1, n_2, n_3, distribués parallèlement aux faces du cube. Soit x, y, z les côtés de ce dernier, qui se rencontrent dans un sommet considéré comme origine des coordonnées, et soit CD une direction quelconque de propagation, faisant avec les trois axes les angles α, β, γ. Les plans ab, cd, ef sont des plans nodaux au nombre de n_1, n_2 et n_3 d'après les trois directions respectivement : ceux qui sont parallèles à xy seront séparés par une distance égale à $\frac{a}{n_3}$, a étant le côté du cube. Faisons correspondre au plan nodal n_1 l'angle de direction α, à n_2 l'angle de direction β et à n_3, l'angle γ. Les plans des ondes parallèles à CD passent par les nœuds EFG, par conséquent sont séparés entre eux par une demi-longueur d'onde. D'après la figure, on voit que $E'F = F'G = \frac{a}{n_3} \cos \gamma$, ou en fonction de la longueur d'onde :

$$\frac{a}{n_3} \cos \gamma = \frac{\lambda}{2} \tag{34}$$

Et d'une manière générale, on trouvera pour les autres plans nodaux, suivant les trois directions :

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\left.\begin{aligned} \frac{\lambda}{2} &= \frac{a}{n_1}\cos\alpha \\ \frac{\lambda}{2} &= \frac{a}{n_2}\cos\beta \\ \frac{\lambda}{2} &= \frac{a}{n_3}\cos\gamma \end{aligned}\right\} \qquad (35)$$

ou encore

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= \frac{2a}{\lambda}\cos\alpha \\ n_2 &= \frac{2a}{\lambda}\cos\beta \\ n_3 &= \frac{2a}{\lambda}\cos\gamma \end{aligned}\right\} \qquad (35')$$

Elevons au carré ces dernières relations et ajoutons, il vient :

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{4a^2}{\lambda^2}(\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma) = \frac{4a^2}{\lambda^2},$$

la somme en facteur étant égale à l'unité. En prenant la racine carrée, il vient

$$\sqrt{n_0^2 + n_2^2 + n_3^2} = \frac{2a}{\lambda} \qquad (36)$$

d'où

$$\lambda = \frac{2a}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}} \qquad (37)$$

c'est-à-dire qu'à chaque groupe de trois valeurs de n_1, n_2, n_3 et une direction donnée, correspond une longueur d'onde parfaitement définie. On a d'autre part $\gamma = \frac{v}{\nu}$, v la vitesse, ν la fréquence, de sorte que (37) donne

$$\nu = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} \cdot \frac{v}{2a}. \qquad (38)$$

Cherchons le nombre de fréquences possibles comprises entre deux limites ν' et ν'' correspondant à $r' + \Delta r'$. Pour résoudre le problème construisons une sphère de rayon

$$R = \nu\frac{2a}{v} = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}$$

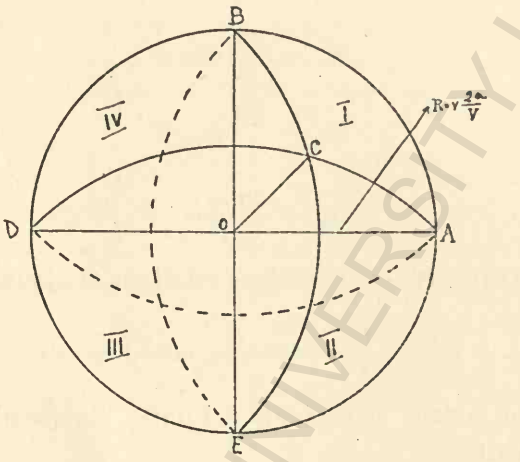
suivant la figure 3 ; le nombre de vibrations possibles entre ν' et ν'' de l'octant OABC est égal au nombre de points du réseau com-

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pris dans l'espace limité par deux sphères concentriques de rayons

$$r' = \frac{2a}{v}\,\nu'$$

$$r'' = \frac{2a}{v}\,\nu''.$$



On considère approximativement un nœud par unité de volume de sorte que la distance entre deux points voisins du réseau est l'unité de longueur même. Dans ce cas le nombre de nœuds de l'octant compris entre les sphères de rayons r' et r'' sera égal au nombre d'unités de volume de cet espace. Par ailleurs si ν' et ν'' sont très petits (de l'ordre du 10^{-8}), la différence $\nu'' - \nu' = \Delta\nu$ est suffisamment petite par rapport à ν' ; il apparaît ainsi que la différence $r'' - r'$ est suffisamment grande par rapport à l'unité de longueur. Dans ces conditions, on peut considérer que le volume de la huitième partie de l'espace limité par les deux sphères est égal à

$$V' = \frac{1}{8}\,4r'^2\pi\,(r'' - r')\,. \qquad (40)$$

Soit ΔZ le nombre de vibrations possibles entre les limites ν' et ν'', on trouve

$$\Delta Z = \frac{\pi}{2}\left(\frac{2a}{v}\,\nu'\right)\frac{2a}{v}\,\Delta\nu = \frac{\pi}{2}\,\frac{4a^2}{v^2}\,\nu^2 \cdot \frac{2a}{v}\,\Delta\nu_{\min}\,. \qquad (41)$$

Weyl a montré que le même raisonnement peut être appliqué à tout corps de forme quelconque rempli d'ondes élastiques sta-

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tionnaires. Ces dernières peuvent être divisées en deux groupes, le premier groupe comprend les ondes longitudinales ayant un seul degré de liberté, et le second les ondes transversales à deux degrés de liberté. Soit v_e et v_t, les vitesses respectives déterminées par les constantes élastiques du corps. Le nombre de vibrations longitudinales de fréquence comprise entre ν et $\nu + \Delta\nu$ est

$$dZ_e = \frac{4\pi V \nu^2}{v_e^3} \cdot d\nu \tag{42}$$

et celui des ondes transversales entre les mêmes limites

$$dZ_t = 2\frac{4\pi V \nu^2}{v_t^3} d\nu \tag{43}$$

car à une vibration longitudinale correspondent deux vibrations transversales. Dans la relation initiale on a remplacé a par le volume du corps. Le nombre total de vibrations sera donc

$$4\pi V\nu^2 \Delta\nu \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_e^3}\right) \tag{44}$$

Debye admet que le nombre de vibrations est limité à 3N, N étant le nombre total d'atomes. Il vient alors

$$\int_0^{\nu_{max}} dZ_l + 2 \cdot \int_0^{\nu_{max}} dZ_t = 3N \tag{45}$$

Et l'équation (44) devient

$$4\pi \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_e^3}\right) \int_0^{\nu_{max}} \nu^2 \, d\nu = 3N \tag{46}$$

Debye attribue à chaque vibration une quantité d'énergie égale à $\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$. Par suite l'énergie totale du corps sera

$$E = 4\pi \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_t^3}\right) \int_0^{\nu_{max}} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \tag{47}$$

De (46) on déduit par intégration

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_e^3}\right) \nu^3_{max} = 3N \tag{48}$$

qui donne avec (47):

$$E = \frac{9N}{\nu^3_{max}} \int_0^{\nu_{max}} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{49}$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

d'où l'on obtient la chaleur atomique

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{9Nk}{\nu^3_{max}} \int_0^{\nu_{max}} \frac{h^2\nu^4}{k^2T^2} \cdot \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} d\nu \,. \qquad (50)$$

Il y a deux cas plus importants :

a) $\frac{\nu}{T}$ est petit, c'est-à-dire les longueurs d'onde sont grandes et les températures élevées ; le terme

$$\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} \quad \text{se réduit à} \quad \frac{k^2T^2}{h^2\nu^2}$$

donc on peut écrire

$$C = \frac{9Nk}{\nu^3_{max}} \int_0^{\nu_{max}} \nu^2 d\nu = 3Nk = 3R = 5{,}95 \,. \qquad (51)$$

Autrement dit, la chaleur atomique tend vers celle donnée par la loi de Dulong et Petit.

b) $\frac{\nu}{T}$ est grand c'est-à-dire on a de courtes longueurs d'ondes ; T peut encore rester assez grand. Soit

$$\frac{h\nu}{kT} = \xi \quad \text{et} \quad \frac{h\nu_{max}}{kT} = \xi_{max} \qquad (52)$$

en substituant en (50) il vient

$$C = \frac{9N}{\nu^3_{max}} \int_0^{\nu_{max}} \frac{h^2\nu^4}{kT} \frac{e^{-\xi}}{(1 - e^{-\xi})^2} d\nu \qquad (53)$$

avec :

$$\frac{e^{\xi}}{e^{2\xi}(1 + e^{-2\xi} - 2e^{-\xi})} = \frac{e^{-\xi}}{(1 - e^{-\xi})^2} \,.$$

De (52) on a $d\nu = \frac{kT}{h} \cdot d\xi$ de sorte que (53) peut s'écrire

$$C = \frac{9Nk^4}{\nu^3_{max}\, h^3} \cdot \int_0^{\xi_{max}} \xi^4 \cdot \frac{e^{-\xi}}{(1 - e^{-\xi})^2} \cdot d\xi \,. \qquad (54)$$

Quelques autres transformations et développements en série conduisent à l'expression

$$C = 3Nk \cdot 3\left(\frac{k}{\nu_{max} h}\right)^3 T^3 \int_0^{\infty} \xi^4 \cdot e^{-\xi} \cdot (1 + 2e^{-\xi} + 3e^{-\xi} + \cdots)\, d\xi \qquad (55)$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

où ξ varie de 0 à ∞. On a par ailleurs

$$\int_0^\infty \xi^4 \cdot e^{-\nu\xi} \cdot d\xi = \frac{4!}{\nu^5}, \text{ avec } \nu = 1, 2, 3, \qquad (56)$$

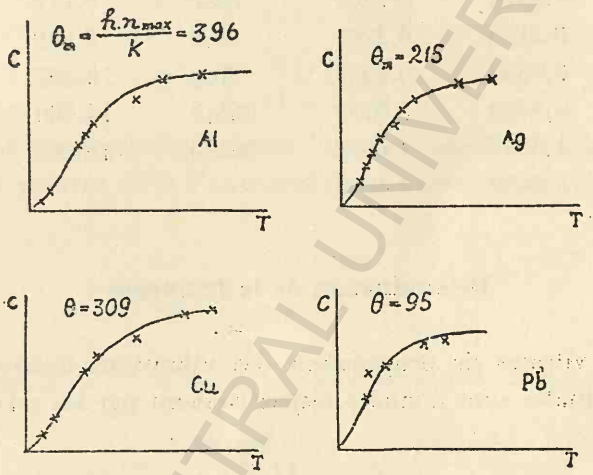
par suite

$$C = 3\,Nk \cdot 3\,\frac{k}{h\nu_{max}} \cdot T^3 \cdot 24\left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \cdots\right) \qquad (57)$$

Calculs faits, on obtient finalement :

$$C = 3\,Nk\left(\frac{k}{h\nu_{max}}\right)^3 T^3 \cdot 77{,}94 \qquad (58)$$

qui montre que la chaleur atomique pour les basses températures est proportionnelle à T^3 et disparaît à zéro absolu (figure ci-contre).



Pour des températures moyennes on pose

$$\frac{h}{k} \cdot \nu_{max} = \Theta_{max} = \xi T \quad \text{soit} \quad \xi = \frac{\Theta_{max}}{T}$$

ce qui donne

$$C = 9\,Nk\left(\frac{T}{\Theta_{max}}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \left(\frac{\Theta_{max}}{T}\right)^4 \cdot \frac{e^{\frac{\theta}{T_{max}}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1\right)^2} \cdot d\left(\frac{\Theta_{max}}{T}\right) \qquad (59)$$

qui donne C en fonction de $\frac{\Theta}{T}$ max .

L'expérience a montré que les substances monoatomiques, aluminium, cuivre, argent et plomb, suivent très bien les relations obtenues théoriquement. En particulier, on vérifie bien la

BOHASU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

proportionnalité de C avec la troisième puissance de T et précisément à basse température, c'est-à-dire là où la relation d'Einstein faisait défaut ([5]).

Les substances polyatomiques donnent également un très bon accord avec la théorie de Debye. Tel par exemple le cas du fluorure de calcium, CaF_2, étudié par Eucken ([6]) et dont nous donnons ci-après quelques valeurs expérimentales comparées avec les valeurs théoriques. On a $\Theta_{max} = 467$ qui correspond à la fréquence maxima $\nu_{max} = 97{,}4.10^{11}$.

T abs.	C exp.	C_{Debye}	T abs.	C exp.	C_{Debye}
17,5	0,0670	0,0700	69,7	3,595	3,660
19,9	0,1028	0,1033	81,6	5,044	5,080
21,5	0,1316	0,1302	82,7	5,172	5,220
25,6	0,2180	0,2200	83,9	5,246	5,370
36,8	0,6630	0,6520	86,0	5,537	5,620
39,8	0,8360	0,8250	235,5	14,660	14,740
50,3	1,5940	1,6680	328,0	16,160	16,120
67,9	3,4650	3,4650			

Détermination de la fréquence ν

Les vitesses de propagation des vibrations transversales et longitudinales sont données respectivement par les relations

$$C_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \tag{60}$$

$$C_l = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \tag{61}$$

avec

$$\lambda = \frac{E\,\sigma}{(1-2\sigma)(1+\sigma)} \text{ et } \mu = \frac{E}{2(1+\sigma)}$$

μ étant le module de glissement, E le coefficient d'élasticité ou module de Young, σ le coefficient de Poisson, ρ la densité. Le coefficient de compressibilité cubique est donné par

$$\mu = 3\alpha(1-2\sigma) \tag{62}$$

α étant la variation de l'unité de longueur sous l'influence de

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

l'unité-force par centimètre carré. On a $E = \frac{1}{\alpha}$. En substituant les valeurs de μ, λ et E en (60) et (61) on obtient

$$\left.\begin{aligned} C_t &= \sqrt{\frac{E}{2(1+\sigma)\rho}} \\ C_t &= \sqrt{\frac{E\sigma}{(1-2\sigma)(1+\sigma)\rho} + \frac{2E}{2(1+\sigma)\rho}} \end{aligned}\right\} \quad (63)$$

qu'on peut mettre, après quelques transformations et réductions évidentes, sous la forme

$$C_t = \sqrt{\frac{3(1-2\sigma)}{2(1+\sigma)\mu\rho}} \quad (64)$$

$$C_t = \sqrt{\frac{3(1-\sigma)}{(1+\sigma)\mu\rho}}. \quad (65)$$

Si on substitue ces valeurs dans l'équation donnant ν_{max} par unité de volume et si l'on considère le volume atomique V on obtient

$$\nu_{max} = \left[\frac{9N}{4\pi V\left(\frac{2}{C_t^3} + \frac{1}{C_t^3}\right)}\right]^{\frac{1}{3}} \quad (66)$$

et puisque $V = \frac{A}{\rho}$, A étant le poids atomique, il vient

$$\nu_{max} = \frac{5{,}28\cdot 10^7 f(\sigma)}{A^{\frac{1}{3}}\cdot\rho^{\frac{1}{6}}\cdot\mu^{\frac{1}{2}}} = \frac{2{,}64\cdot 10^7}{A^{\frac{1}{3}}\cdot\rho^{\frac{1}{6}}\cdot\mu^{\frac{1}{2}}} \quad (67)$$

avec

$$f(\sigma) = \left\{\frac{2}{3}\left[\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)}\right]^{\frac{3}{2}} + \frac{1}{3}\left[\frac{1+\sigma}{3(1-\sigma)}\right]^{\frac{3}{2}}\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

La formule d'Einstein, donnait

$$\nu = \frac{2{,}8\cdot 10^7}{A^{\frac{1}{3}}\cdot\rho^{\frac{1}{6}}\cdot\mu^{\frac{1}{2}}}.$$

On voit que la relation de Debye marque un progrès, en introduisant le facteur $f(\sigma)$, fonction des constantes élastiques.

La théorie de Debye fait en quelque sorte la transition entre la conception du continu, qu'il a pris comme base en partant des

BCU LAUSANNE-UNIVERSITY LIBRARY

équations de l'élasticité, et le point de vue du discontinu dans le sens de Planck qu'il adopte en attribuant à chaque vibration une quantité d'énergie égale à un nombre entier de quanta.

Il y a lieu d'ajouter ici une remarque concernant la pénétration des radiations dans la matière. D'une manière générale lorsque la fréquence diminue, c'est-à-dire lorsque la longueur d'onde augmente, les distances entre les molécules ou les atomes étant plus petites que la longueur d'onde. Dans ce cas, au point de vue énergétique, le corps apparaît vis-à-vis des radiations comme étant continu. Par contre pour de grandes fréquences et très courtes longueurs d'onde, la distance entre les particules ultramicroscopiques — molécules ou atomes — étant plus grande, le corps apparaît comme discontinu par conséquent l'énergie apportée par le rayonnement peut pénétrer à l'intérieur du corps où elle fait varier la chaleur atomique.

Théorie de Born et Kármân

Cette théorie admet du commencement la structure discontinue de la matière, ce qui était le contraire dans la conception de Debye qui utilisait les propriétés élastiques d'un milieu matériel continu. Born et Kármán (7) supposent que les atomes et les électrons des corps cristallisés sont disposés suivant un réseau du type Bravais, et cherchent les lois d'après lesquelles sont distribuées les fréquences du spectre élastique d'un tel corps. Le système le plus général de Born et Kármán, est constitué par la répétition périodique d'un certain groupe de particules (atomes ou électrons), dites « groupes de base ». Ces derniers sont encadrés dans les espaces parallélipipédiques de dimensions très petites dites « parallélipipèdes élémentaires ». La figure 4 représente un réseau-plan dont les groupes de base sont formés de trois espèces de particules. Chaque espèce de particule forme à son tour un réseau simple de sorte que le réseau principal représenté par la figure est formé par la superposition de trois réseaux simples. En analysant diverses structures de réseaux, Born tire les conclusions suivantes :

1° Le spectre élastique des cristaux dont les groupes de base ont S particules, est formé de 3 S groupes de vibration ;

2° De ces 3 S groupes, 3 p sont des vibrations lentes et 3 (S — p) des vibrations rapides ;

3° Le rapport entre la fréquence des vibrations rapides et celle de vibrations lentes est égal à la racine carrée du rapport de la masse de l'électron à la masse de l'atome ;

4° Les 3 (S — p) vibrations rapides sont produites par les électrons d'un parallélipipède élémentaire et entrent dans le domaine de l'ultra-violet. Elles ont été mises en évidence expérimentalement par F. Haber (8), en étudiant la dispersion dans l'ultra-violet et l'effet photosélectif ;

5° Les vibrations du groupe 3 p donnent les rayons infra-rouges ; elles apparaissent dans les rayons restants et dans les chaleurs spécifiques ;

6° Pour exprimer la chaleur spécifique on considère seulement les fréquences infra-rouges, car conformément à la théorie de Planck, l'effet des fréquences ultra-violettes est si petit qu'il peut être négligé;

7° Dans le groupe 3 p les 3 premières vibrations des plus lentes, correspondent à des fréquences acoustiques, de sorte que si dans le parallélipipède élémentaire d'un cristal il y a p atomes, la série de vibrations infra-rouges est composée de maximum 3 (p — 1) termes ;

BOSTON CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8° Dans la région comprise entre 3 (s — p) correspondant à l'ultra-violet et entre 3 (p — 1) correspondant à l'infra-rouge, il n'y a plus aucune sorte de vibration.

En résumé, les atomes et les électrons d'un parallélipipède élémentaire qui forment les divers réseaux, produisent des vibrations acoustiques, infra-rouges et ultra-violettes, dont le nombre total est 3 S. En cherchant la distribution de ces vibrations, Born et Kármán ont montré que le nombre de celles dont la longueur d'onde est comprise entre λ et $\lambda + d\lambda$ est donné par

$$G = \frac{V}{\lambda^4} \cdot d\lambda \cdot d\Omega \tag{68}$$

V étant le volume du cristal et $d\Omega$ l'angle solide élémentaire pris sur la surface d'une sphère ayant son centre dans le cristal et comme rayon l'unité de longueur. Si les directions de propagations de vibrations considérées passent par le centre de la sphère et par l'élément de surface $d\Omega$, tous les rayons de longueurs d'onde limitées entre λ et $\lambda + d\lambda$ sont compris dans l'angle solide $d\Omega$.

L'énergie moyenne d'une particule en vibration est exprimée dans la théorie du monochromatisme d'Einstein par la relation

$$\overline{U} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{69}$$

et dans la théorie du polychromatisme de Debye par la formule

$$\overline{U} = \sum_{i=1}^{3N} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{70}$$

où i prend les valeurs 1, 2, 3 ... n. En dérivant par rapport à T on a la chaleur atomique

$$C = \frac{d\overline{U}}{dT} = k \sum_{i}^{3N} \frac{\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1\right)^2} \tag{71}$$

Born et Kármán obtiennent la chaleur spécifique en intégrant l'équation (68) entre les limites $\lambda = \lambda_{min}$ et $\lambda = \infty$, et pour tous les éléments d'angle solide depuis 0 à 4π, en prenant tous les valeurs depuis 1 jusqu'à 3 S. En tenant compte que chaque

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

parallélipipède élémentaire contient S particules l'intégration de (68) donne,

$$C_v' = Vk \sum_{i=l}^{3s} \int_0^{4\pi} d\Omega \int_{\lambda_{min}}^{\lambda=\infty} \frac{d\lambda}{\lambda^4} \frac{\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu i}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu i}{kT}} - 1\right)^2} \tag{72}$$

L'énergie qui donne C'_v provient des fréquences acoustiques, infra-rouges et ultra-violettes. Comme la part des vibrations utra-violettes est très petite, on peut écrire

$$C_v' = C_v^a + C_v^r$$

avec

$$C_v^a = kV \sum_{i=1}^{3} \int_0^{4\pi} d\Omega \int_{\lambda m}^{\lambda=\infty} \frac{\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu i}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu i}{kT}} - 1\right)^2} \cdot \frac{d\lambda}{\lambda^4} . \tag{73}$$

$$C_v^r = kV \sum_{i=1}^{3s} \int_0^{4\pi} d\Omega \int_{\lambda m_i}^{\lambda=\infty} \frac{\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu i}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu i}{kT}} - 1\right)^2} \cdot \frac{d\lambda}{\lambda^4} . \tag{74}$$

Posons

$$\lambda = \frac{v_i}{\nu_i}, \quad \frac{d\lambda}{\lambda^4} = -\frac{\nu_i^2 \, d\,\nu_i}{v_i^3}$$

En tenant compte que $\nu_i = 0$ correspondant à $\lambda = \infty$ et $\nu_i = \frac{v_1}{\lambda_{min}}$ correspondant à $\lambda = \lambda_{min}$, pour $i = 1, 2, 3...$ et en substituant en (73) il vient

$$C_v^a = kV \frac{k^3T^3}{h^3} \sum_{i=1}^{3} \int_0^{4\pi} \frac{d\Omega}{v_i^3} \int^{xi} \frac{x^4 e^x \, dx}{(e^x - 1)^2}$$

avec

$$\frac{h\nu_i}{kT} = x, \text{ et } \nu_i = \frac{v_i}{\lambda_m} .$$

L'expression

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} \frac{d\Omega}{v_i^3}$$

peut être remplacée par la valeur moyenne $\frac{1}{v_i^3}$ $(i = 1, 2, 3 \ldots)$; d'autre part l'intégration de l'expression

$$V \int_0^{4\pi} d\Omega \int_{\lambda_m}^{\infty} \frac{d\lambda}{\lambda^4}$$

donne le nombre de vibrations correspondant à tous les groupes

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de base. En choisissant le cristal de telle sorte qu'il soit formé par N groupes de base (N, le nombre d'Avogadro), l'intégrale sera exactement égale à N. En effectuant cette intégration d'après λ, il vient

$$\frac{V}{3}\int_0^{4\pi}\frac{d\Omega}{\lambda_m^3}=N$$

ou encore

$$\int_0^{4\pi}\frac{d\Omega}{\lambda^3}=\frac{3N}{V}. \tag{75}$$

Divisons par 4π et introduisons la valeur moyenne de λ il vient

$$\frac{1}{\overline{\lambda^3}}=\frac{1}{4\pi}\int_0^{4\pi}\frac{d\Omega}{\lambda_m^3}=\frac{3N}{4\pi V},$$

ou,

$$\overline{\lambda}_m=\sqrt[3]{\frac{4\pi V}{3N}}. \tag{76}$$

En substituant en

$$x_i\ ,\ \nu_i \text{ et } \lambda_m \text{ par } \overline{x_i} \text{ et } \overline{\lambda}_m$$

indépendantes de direction, on obtient

$$X_i'=\frac{h\overline{\nu^3}}{kT}\sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi V}} \tag{77}$$

donc il vient

$$C_v^a=4\pi hV\frac{k^3T^3}{h^3}\sum_{i=1}^{3}\frac{1}{V^3}\int_0^{\overline{x}_i}\frac{x^4e^x\,dx}{(e^x-1)^2}$$

ou

$$C_v^a=3R\sum_{i=1}^{3}\frac{1}{X^3}\int_0^{\overline{x}_i}\frac{x^4e^x\,dx}{(e^x-1)^2}. \tag{78}$$

car $kN = R$. Dans la théorie de Debye on avait trouvé :

$$C_v=\frac{9R}{x_{\min}^3}\int_0^{x_{\min}}\frac{x^4e^x dx}{(e^x-1)^2}=D\,(x_{\min})$$

de sorte qu'on peut écrire

$$C_v^a=\frac{1}{3}\sum_{i}^{3}D\,(\overline{x}_i)\ .$$

Pour trouver l'expression qui donne C_v^r, Born pose sans erreur appréciable $\nu_i = \nu_i^0 =$ constante, en admettant que les vi-

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

brations sont monochromatiques dans le sens d'Einstein. De la sorte, il obtient

$$C_v^r = k \sum_{i=1}^{3S} \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} \left[V \int_0^{4\pi} d\Omega \int_{\lambda_m}^{\infty} \frac{d\lambda}{\lambda^4} \right] \qquad (79)$$

avec $$x_i = \frac{h\nu_i^0}{kT} \text{ et } V \int_0^{4\pi} d\Omega \int_{\lambda_m}^{\infty} \frac{d\lambda}{\lambda^4},$$

qui représente le nombre de groupes de base. Pour un cristal dont le nombre de groupes est égal à nombre d'Avogadro, on aura

$$C_v^r = R \sum_{i=4}^{3S} \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2}$$

avec $R = Nk$. La théorie d'Einstein donnait

$$C_v = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^{x-1})^2}, \text{ avec } x = \frac{h\nu}{kT}$$

c'est-à-dire

$$C_v^r = \frac{1}{3} \sum_{i=4}^{3S} E(x_i)$$

dans laquelle $$x_i = \frac{h\nu_i^0}{kT} \text{ et } \nu_i^0$$

sont constantes, les vibrations étant monochromatiques. $E(x_1)$ est le terme correspondant à la relation d'Einstein, de sorte que la capacité calorifique, d'après Born et Kármán, peut s'écrire

$$C_v = \frac{1}{3} \left[\sum_{i=1}^{3} D(\bar{x}_i) + \sum_{i=4}^{3S} e(x_i) \right]$$

Le cristal a été considéré comme formé de N groupes de S particules ; pour la chaleur atomique moyenne on a alors :

$$C_{\text{atomique}} = \frac{1}{3S} \left[\sum_{i=1}^{3} D(\bar{x}_i) + \sum_{i=4}^{3S} E(x_i) \right] \qquad (80)$$

Pour obtenir la chaleur spécifique moyenne, on doit diviser (80) par le poids atomique.

Pour de basses températures, nous avons vu dans la théorie d'Einstein que les termes en $E(x_1)$ disparaissent et il ne reste que le terme de Debye, soit

$$\bar{C}_v = \frac{1}{3S} 9R \sum_{i=1}^{3S} \frac{1}{\bar{x}_i^3} \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}.$$

BCU Lausanne / CENTRALE UNIVERSITY LIBRARY

La valeur de l'intégrale étant égale à

$$\frac{4}{15}\pi^4,\ \mathrm{R} = \mathrm{N}k,\ \text{et}\ x_i = \frac{h\overline{\nu_i}}{k\mathrm{T}} \cdot \sqrt[3]{\frac{3\mathrm{N}}{4\pi\mathrm{V}}},$$

il vient

$$\overline{\mathrm{C}_v} = \frac{16\pi^5 k^4 \mathrm{V}\mathrm{T}^3}{15\, h^2 \mathrm{S}} \sum_i^3 \frac{1}{\overline{v_i^3}}$$

En substituant à la place de v_1, v_2 et v_3, la valeur de la vitesse moyenne $\frac{3}{\overline{v^3}}$, on obtient

$$\mathrm{C}_v = \frac{16\pi^5 k^4 \mathrm{V}\mathrm{T}^3}{5h^3 \mathrm{S} \overline{v_i^3}}$$

et en posant $\mathrm{V} = \frac{v}{\mathrm{S}}$ (le volume du cristal divisé par le nombre de particules d'un groupe de base), il vient

$$\overline{\mathrm{C}_v} = \frac{16\,\pi^5 k^4 \overline{\mathrm{V}}}{5h^3} \left(\frac{\mathrm{T}}{v}\right)^3$$

d'où l'on voit que pour de basses températures la chaleur spécifique est proportionnelle à la troisième puissance de la température, ce que laissait voir la formule de Debye. Pour des températures moyennes, on peut utiliser la formule du cas général. Quant aux températures élevées, Thirring a montré qu'il est possible de faire le développement en série suivant :

$$\mathrm{C}_v = 3\mathrm{R}\left[1 - \frac{\mathrm{J}_1}{12}\left(\frac{h}{k\mathrm{T}}\right)^2 + \frac{\mathrm{J}_2}{240}\left(\frac{h}{k\mathrm{T}}\right)^4 - \frac{\mathrm{J}_3}{6050}\left(\frac{h}{k\mathrm{T}}\right)^6 + \cdots\right]$$

J_1, J_2, J_3... étant des coefficients s'exprimant en fonction des constantes élastiques des cristaux, des masses atomiques, et des distances qui séparent ces derniers.

Déterminations expérimentales

La vérification de la théorie de Born et Kármán présentait au commencement des difficultés sérieuses, par suite de l'insuffisance des éléments dans la détermination de l'élasticité. Toutefois on a obtenu des résultats satisfaisants avec l'aluminium, le cuivre, l'argent et le plomb, en les considérant comme des agrégats cristallins irréguliers (9). Hopf et Lechner (10) ont déterminé le C_v

BOLOGNA / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pour la sylvine (KCl), pour le chlorure de sodium (NaCl), pour la pyrite (FeS) et le fluorure de calcium (CaF) et obtenu des résultats en assez bon accord avec la théorie. Enfin Born et Thirring ont fait des déterminations de C_v à haute température pour les sels NaCl et KCl avec de bons résultats ; par contre, dans le cas du CaF_2 et FeS, il y a de petits écarts entre les résultats théoriques et expérimentaux.

La théorie de Born et Kármán présente un certain intérêt pour la détermination des constantes élastiques. Si, par exemple, on détermine d'une manière quelconque la chaleur spécifique d'un corps dans certaines conditions, on peut réciproquement trouver les constantes élastiques dans les mêmes conditions. C'est ainsi que Born a déterminé pour le diamant la compressibilité $0{,}63.10^{-12}$ cm/dynes suffisamment rapprochés de la valeur $0{,}51.10^{-12}$ cm/dynes trouvée par W. Richards.

Ajoutons encore que la théorie de Born et Kármán, malgré les nombreuses difficultés rencontrées, a ouvert une nouvelle voie qui permet de faire la liaison entre les constantes physiques des corps et leur propre structure intrinsèque, question qu'avaient laissée de côté les chercheurs antérieurs. Mais avant tout, un plus grand nombre de résultats expérimentaux seraient nécessaires pour trancher d'une manière indiscutable la validité et le domaine d'application de la théorie.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Einstein, *Ann. der Physik.* **22** (180), p. 800 (1907).
(2) A. Einstein, *Ann. der Physik.* **34**, p. 590 (1911); **35**, p. 679 (1911).
(3) Nernst, Koref et Lindemann, *Untersuchungen über die spezificshe Wärme, I et II Sitz. Ber. d. Kgl. preuss. Akad. Wiss.* 3 mars 1910 ; Nernst, *Ann. der Physik.* **36**, p. 395 (1911).
(4) P. Debye, *Ann. der Physik.* **39**, p. 789 (1912).
(5) Nernst et Lindemann, *Sitzungsber. Berl. Akad. Wiss.*, p. 1160 (1912).
(6) Eucken et Schwarz, *Verh. d. deutsch. physik. Ges.* **15**, p. 578 (1913); Gunther, *Ann. der Physik.* **51**, p. 828 (1916); Keesom et Kamerlingh Omnes, *Amster. Proc.* **17**, p. 894 (1915).
(7) Born et Kármán, *Phys. Zts.* **13**, p. 297 (1912).
(8) F. Haber, *Verh. d. deut. physik. Ges.* **13**, 11 juillet 1911.
(9) Born et Kármán, *Phys. Zts.* **14**, p. 15 (1913).
(10) Hopf et Lechner, *Verh. d. deut. physik. Ges.* **16**, 643 (1914).

Imp. G. Thone, Liège (Belgique)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ACTUALITES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

PUBLIÉES SOUS LA DIRECTION DE MM.

F. ENRIQUES
De l'Académie *Dei Lincei*
Professeur à l'Université de Rome
PHILOSOPHIE ET HISTOIRE DE LA PENSÉE SCIENTIFIQUE

Ch. FABRY
Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences
OPTIQUE

E. FAURE-FREMIET
Professeur au Collège de France
BIOLOGIE (Embryologie et Histogenèse)

Ch. FRAIPONT
Professeur à la Faculté des Sciences de Liège
PALÉONTOLOGIE ET LES GRANDS PROBLÈMES DE LA BIOLOGIE GENERALE

Maurice FRECHET
Professeur à la Sorbonne
ANALYSE GÉNÉRALE

M. L. GAY
Professeur de Chimie-Physique à la Faculté des Sciences de Montpellier
THERMODYNAMIQUE ET CHIMIE

J. HADAMARD
Membre de l'Institut
ANALYSE MATHÉMATIQUE ET SES APPLICATIONS

Victor HENRI
Professeur à l'Université de Liège
PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

A. F. JOFFE
Directeur de l'Institut Physico-Technique de Leningrad
PHYSIQUE DES CORPS SOLIDES

A. JOUNIAUX
Professeur à l'Institut de Chimie de Lille
CHIMIE ANALYTIQUE (Chimie-Physique, minérale et industrielle)

P. LANGEVIN
Membre de l'Institut
Professeur au Collège de France
I. — RELATIVITÉ
II. — PHYSIQUE GÉNÉRALE

Louis LAPICQUE
Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE DU SYSTÈME NERVEUX

A. MAGNAN
Professeur au Collège de France
MORPHOLOGIE DYNAMIQUE ET MÉCANIQUE DU MOUVEMENT

Ch. MARIE
Directeur de Laboratoire à l'Ecole des Hautes-Etudes
ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE

Ch. MAURAIN
Membre de l'Institut
Doyen de la Faculté des Sciences
Directeur de l'Institut de Physique du Globe
PHYSIQUE DU GLOBE

André MAYER
Professeur au Collège de France
Membre de l'Académie de Médecine
PHYSIOLOGIE

Henri MINEUR
Astronome à l'Observatoire de Paris
Maître de Recherches
ASTRONOMIE STELLAIRE

Chr. MUSCELEANU
Professeur à la Faculté des Sciences de Bucarest
PHYSIQUE GÉNÉRALE ET QUANTA

M. NICLOUX
Professeur à la Faculté de Médecine de Strasbourg
CHIMIE ANALYTIQUE (Chimie organique et biologique)

P. PASCAL
Correspondant de l'Institut
Professeur à la Sorbonne et à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures
CHIMIE GÉNÉRALE et MINÉRALE

Ch. PEREZ
Professeur à la Sorbonne
BIOLOGIE ZOOLOGIQUE

J. PERRIN
Membre de l'Institut
Prix Nobel de Physique
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris
ATOMISTIQUE

CATALOGUE SPÉCIAL SUR DEMANDE

BOUTIQUE CENTRALE UNIVERSELLE

ACTUALITES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

PUBLIÉES SOUS LA DIRECTION DE MM.

Marcel PRENANT
Professeur à la Sorbonne
I. — BIOLOGIE ÉCOLOGIQUE
II. — LEÇONS DE ZOOLOGIE

A. REY
Professeur à la Sorbonne
HISTOIRE DES SCIENCES

Y. ROCARD
Maître de Recherches
THÉORIES MÉCANIQUES
(Hydrodynamique-Acoustique)

R. SOUEGES
Chef de Travaux
à la Faculté de Pharmacie
EMBRYOLOGIE
ET MORPHOLOGIE VÉGÉTALES

TAKAGI
Professeur à l'Université Impériale de Tokyo
MATHÉMATIQUES GÉNÉRALES

TAMIYA (HIROSHI)
Membre du Tokugawa Biologisches Institut-Tokio
BIOLOGIE (Physiologie cellulaire)

A. TCHITCHIBABINE
Membre de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.
CHIMIE ORGANIQUE
(Série hétérocyclique)

Georges TEISSIER
Sous-directeur de la Station Biologique de Roscoff
BIOMÉTRIE
ET STATISTIQUE BIOLOGIQUE

G. URBAIN
Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris
THÉORIES CHIMIQUES

Pierre URBAIN
Maître de Conférences à l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie de Paris
GÉOCHIMIE

L. VERLAINE
Professeur à l'Université de Liège
PSYCHOLOGIE ANIMALE

P. WEISS
Membre de l'Institut
Directeur de l'Institut de Physique de l'Université de Strasbourg
MAGNÉTISME

R. WURMSER
Directeur du Laboratoire de Biophysique de l'Ecole des Hautes-Etudes
BIOPHYSIQUE

ACTUALITES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

Série 1935 (suite).

312. G. A. Boutry. Les phénomènes photoélectriques et leurs applications. Phénomènes photoémissifs . . . . . 20 »
313. G. A. Boutry. Les phénomènes photoélectriques et leurs applications. Cellules photoémissives . . . . . 15 »
314. Daniel Auger. Comparaison entre la rythmicité des courants d'action cellulaires chez les végétaux et chez les animaux . . . . . 20 »
315. Marcel Mathieu. Réactions topochimiques (Généralités) . . . . . 12 »
316. Marcel Mathieu. La nitration de la cellulose (Réaction topochimique) . . 12 »
317. Marcel Mathieu. La gélatinisation des nitrocelluloses (Réaction topochimique) . . . . . 12 »
318. René Souèges. La segmentation. Deuxième fascicule : III. Les phénomènes externes. IV. Les blastomères . . . . . 16 »
319. Pierre Gavaudan et Yu Chin-Chen. Centrosomes et extrusions chromatiques chez les Angiospermes . . . . . 15 »
320. Louis Verlaine. Histoire naturelle de la connaissance chez le singe inférieur. II. Le Syncrétique . . . . . 12 »
321. Chr. Musceleanu. Chaleur spécifique et théorie de Quanta. Première partie 15 »
322. Chr. Musceleanu. Chaleur spécifique et théorie de Quanta. Deuxième partie 12 »
323. Claude Chevalley. L'arithmétique dans les algèbres de matrices . . . . . 10 »
324. P. Lainé. Biréfringence magnétique de l'oxygène liquide, de l'azote liquide et de leurs mélanges . . . . . 15 »
325. Ch. Platrier. Cinématique du solide et théorie des vecteurs . . . . . 12 »
326. Ch. Platrier. La masse en cinématique et théorie des tenseurs du second ordre . . . . . 18 »
327. Ch. Platrier. Cinématique des milieux continus . . . . . 8 »

Imp. G. Thone, Liège (Belgique)